

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08091804  
PUBLICATION DATE : 09-04-96

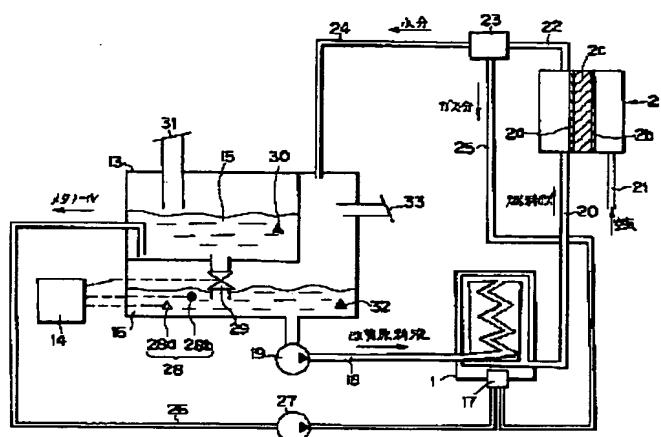
APPLICATION DATE : 16-09-94  
APPLICATION NUMBER : 06248879

APPLICANT : AISIN SEIKI CO LTD;

INVENTOR : TAKUMI KOUJI;

INT.CL. : C01B 3/32 B60L 11/18 H01M 8/04  
H01M 8/06

TITLE : APPARATUS FOR FEEDING  
STARTING LIQUID TO BE MODIFIED IN  
METHANOL MODIFICATION VESSEL  
FOR FUEL CELL



ABSTRACT : PURPOSE: To provide an apparatus for feeding starting liq. in a methanol modification vessel for a fuel cell capable of using at a cold district.

CONSTITUTION: This device is provided with a methanol storage tank 15 storing methanol, a modified starting liq. storage tank 16 provided at an under side of this methanol storage tank 15 and storing a mixed liq. of the methanol and water and a controlling means 29 of a flow rate of influent provided between the methanol storage tank 15 and the modified starting liq. storage tank 16 and controlling the flow rate of the influent flowing in the modified starting liq. storage tank 16 from the methanol storage tank 15, and constituted so that a water discharged from a fuel cell 2 is supplied to the modified starting liq. storage tank 16, and also, the flow rate of the influent is controlled by the controlling means 29 so that a mixed ratio of the methanol and the water in the modified starting liq. storage tank 16 is kept in a prescribed value.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-91804

(43)公開日 平成8年(1996)4月9日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 01 B 3/32

A

B 60 L 11/18

G

H 01 M 8/04

N

8/06

A

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全6頁)

(21)出願番号

特願平6-248879

(22)出願日

平成6年(1994)9月16日

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71)出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72)発明者 狩野 温

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 工匠 厚至

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内

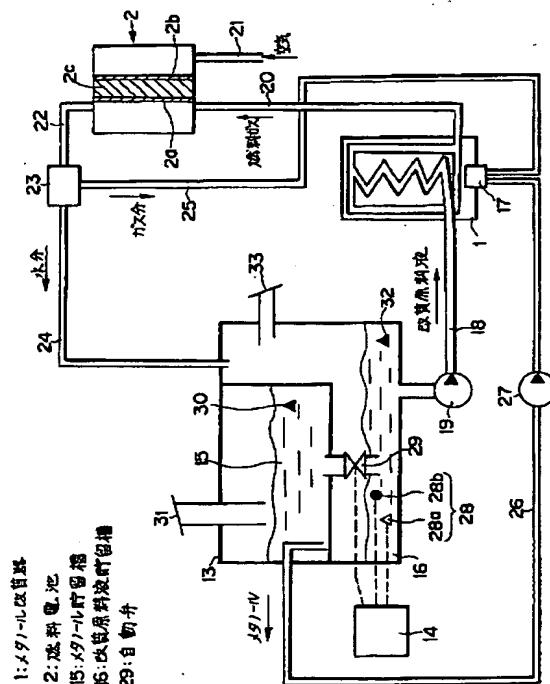
(74)代理人 弁理士 渡辺 丈夫

(54)【発明の名称】 燃料電池用メタノール改質器の改質原料液供給装置

(57)【要約】

【目的】 寒冷地で使用することができる燃料電池用メタノール改質器の原料液供給装置を提供する。

【構成】 メタノールを貯溜するメタノール貯溜槽15と、このメタノール貯溜槽15の下側に配設され、メタノールと水との混合液を貯溜する改質原料液貯溜槽16と、メタノール貯溜槽15と改質原料液貯溜槽16との間に配設され、メタノール貯溜槽15から改質原料液貯溜槽16に流入するメタノールの流入量を調整する流入量調整手段29とを備え、燃料電池2から排出される水が改質原料液貯溜槽16に供給されるよう構成されるとともに、改質原料液貯溜槽16におけるメタノールと水との混合比率を所定の値にするようメタノールの流入量が流入量調整手段29により調整される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素ガスと酸素ガスとの電気化学反応を行う燃料電池に水素ガスを供給するためにメタノールの水蒸気改質反応を行う燃料電池用メタノール改質器の原料液供給装置において、メタノールを貯溜するメタノール貯溜槽と、このメタノール貯溜槽の下側に配設されるとともに前記燃料電池から排出される水の供給管路が接続され、かつメタノールと水との混合液を貯溜する改質原料液貯溜槽と、前記メタノール貯溜槽と前記改質原料液貯溜槽との間に配設され、前記メタノール貯溜槽から前記改質原料液貯溜槽に流入するメタノールの流入量を、前記改質原料液貯溜槽におけるメタノールと水との混合比率が所定の値になるよう調整する流入量調整手段とを備えていることを特徴とする燃料電池用メタノール改質器の原料液供給装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、メタノールと水から水素ガスを生成するメタノール改質器に、メタノールと水とが混合された改質原料液を供給する装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 騒音の低減や排気ガスの浄化等の点での低公害化を図る車両として電気自動車の開発が進められている。そのエネルギー源として蓄電池を用いる形式と、燃料電池を用いる形式とが試みられているが、燃料電池を用いる場合、熱量が大きくかつ燃焼によって生じる排気ガスがクリーンな水素ガスを燃料とすることが望ましい。しかしながら、水素ガスをたとえポンベに詰めてもそのまま車両に搭載することは困難であるから、最近では、炭化水素例えばメタノールを原料としてこれを改質し、水素ガスを得ることが考えられている。

【0003】 このような燃料改質器を電気自動車に搭載した一例が、特開平2-168802号公報に開示されている。これを図3に示し、簡単に説明する。この電気自動車は、メタノール改質器1と燃料電池2とコンバータ3と補助電池4と走行用直流モータ5と荷役用ポンプモータ6とを備えている。そして荷役用ポンプモータ6によりポンプ7、8が駆動されて、水タンク9の水ならびにメタノールタンク10のメタノールが混合器11を介してメタノール改質器1に供給されるようになっている。

【0004】 燃料電池2の発電量を維持するためには、安定して水素(燃料)ガスを燃料電池2に供給する必要がある。そこで、メタノール改質器1において、メタノールガスや一酸化炭素等の未反応物質を生成させないよう、安定した改質反応を行わなければならない。そのため、水とメタノールとが所定の混合比率(モル比にして通常、水/メタノール>1)になるよう混合された改質原料液がメタノール改質器1に安定して供給され続けなければならない。

【0005】 そのため、従来の燃料改質器の原料液供給装置は、水およびメタノールを貯蔵するタンク9、10ならびにポンプ7、8をそれぞれ別個に配設するとともに、コントローラー12を設け、ポンプ7、8の駆動制御を行うことにより、混合器11を介して混合比率が所定の値に調整された改質原料液をメタノール改質器1に導入するようになっている。すなわち、従来の装置は、水とメタノールとにそれぞれ別の供給系を設定し、それぞれの供給系の流量を制御することにより、メタノール改質器1に供給する改質原料液を生成するようになっていた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 このような従来の装置が搭載された電気自動車を、寒冷地、具体的には水の凝固点以下の零度以下(at 101325Pa)にて使用する場合、水供給系のポンプ7およびタンク9やこれらの配管内において水が凍結するため、その始動が困難になるおそれがある。

【0007】 この発明は、上記の事情を背景としてなされたもので、寒冷地での使用に耐えることができる燃料電池用メタノール改質器の原料液供給装置を提供することを目的とするものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、この発明は、水素ガスと酸素ガスとの電気化学反応を行う燃料電池に水素ガスを供給するためにメタノールの水蒸気改質反応を行う燃料電池用メタノール改質器の原料液供給装置において、メタノールを貯溜するメタノール貯溜槽と、このメタノール貯溜槽の下側に配設されるとともに前記燃料電池から排出される水の供給管路が接続され、かつメタノールと水との混合液を貯溜する改質原料液貯溜槽と、前記メタノール貯溜槽と前記改質原料液貯溜槽との間に配設され、前記メタノール貯溜槽から前記改質原料液貯溜槽に流入するメタノールの流入量を、前記改質原料液貯溜槽におけるメタノールと水との混合比率が所定の値になるよう調整する流入量調整手段とを備えていることを特徴とするものである。

## 【0009】

【作用】 改質原料液貯溜槽で貯えられている改質原料液は、メタノール改質器に導入され、主に水素ガスに改質される。燃料電池において、前記水素ガスと酸素ガスとが電気化学反応をすることにより、電気エネルギーが発生するとともに、水(水蒸気)が生成される。この生成された水が改質原料液貯溜槽に導入されるため、改質原料液貯溜槽において、メタノールに対する水の混合比率が大きくなろうとする。このとき、流入量調整手段が、メタノール貯溜槽のメタノールを改質原料液貯溜槽に流入させ、改質原料液貯溜槽におけるメタノールと水との混合比率を所定の値にする。したがって、改質原料液貯

溜槽には、燃料電池を安定して運転させるために必要な改質原料液が常時貯溜される。

#### 【0010】

【実施例】つぎに、この発明の一実施例につき図1ないし図2を参照しながら説明する。まず、この実施例における燃料電池システムの概略につき説明する。この燃料電池システムは、メタノールと水との混合液すなわち改質原料液から水素ガスを生成するメタノール改質器1と、水素ガスと空気中の酸素ガスとの電気化学反応により発電を行う燃料電池2と、メタノール改質器1に導入される改質原料液を作製・貯溜する機能タンク13と、これらを制御するコントローラ14とを備えている。

【0011】機能タンク13は、メタノールを貯溜するメタノール貯溜槽15と、このメタノール貯溜槽15の下側に配設され、メタノールと水との混合液（改質原料液）を貯溜する改質原料液貯溜槽16とを備えている。また、メタノール改質器1は、メタノール改質部とメタノール改質反応を促進させるための加熱部17とを備えている。そして、この改質原料液貯溜槽16とメタノール改質器1との間には、改質原料液通路18およびポンプ19が配設されている。

【0012】燃料電池2は、燃料電極2aと、空気電極2bと、これらに挿まれた固体電解質2cとを備えており、燃料電極2a側とメタノール改質器1との間には、燃料ガス通路20が配設され、空気電極2b側には外部の空気を導入させる空気通路21が設けられている。そして、燃料電極2a側と改質原料液貯溜槽16との間には、排出ガス通路22と水分離器23と回収水通路24とが配設されている。

【0013】また、水分離器23とメタノール改質器1の加熱部17との間には燃焼ガス通路25が設けられるとともに、メタノール貯溜槽15と加熱部17との間にはメタノール通路26およびポンプ27が設けられており、この加熱部17において燃焼させられ、改質反応を促進させるようになっている。なお、この燃焼によって得られる水を改質原料液貯溜槽16に導入する構成することもできる。

【0014】さらに、改質原料液貯溜槽16には、メタノールと水との混合比率を計測する計測手段28が設けられている。この計測手段28は、例えば、比重センサー（もしくは濃度センサー、密度センサー等）28aと温度センサー28bとを備えており、例えば、比重センサー28aによる測定値を温度センサー28bによって感知された温度に応じて補正することにより、改質原料液の混合比率を正確に計測するようになっている。そして、この計測手段28によって計測された改質原料液の混合比率は、コントローラー14に送られるようになっている。また、メタノール貯溜槽15の下部に、コントローラー14にその開度が制御される自動弁（ON/OFFバルブ、ソレノイドバルブ等）29が設けられてい

る。

【0015】また、メタノール貯溜槽15には水位計30とメタノール供給口31とが設けられている。そして、メタノール貯溜槽15に貯溜されているメタノール量が少なくなった場合、外部からメタノール供給口31を介してメタノール補給を促すようになっている。同様に、改質原料液貯溜槽16には、水位計32および水供給口33が設けられ、改質原料液貯溜槽16における改質原料液の水位が所定の位置より低くなった場合には水の補給を促すようになっている。

【0016】上記のように構成された実施例の動作につき説明する。改質原料液貯溜槽16内の改質原料液は、改質原料液通路18およびポンプ19を介してメタノール改質器1に導入されて、燃料ガス、具体的には水素ガスに改質され、不可避的に二酸化炭素ガス、水蒸気、未反応メタノールガス、未反応一酸化炭素ガスが生成される場合がある。メタノール改質器1から排出されたこれらのガスは、燃料ガス通路20を介して燃料電池2の燃料電極2a側に導入される。前記ガスのうち水素ガスおよび一酸化炭素ガスは、固体電解質2cを介して、空気電極2bに導入される空気中の酸素ガス（酸素イオン）と電気化学的に反応することにより、燃料電池2において発電が行われる。そして、この燃料電池2の燃料電極2aから排出される排出ガス、すなわち二酸化炭素ガス、水蒸気、メタノールガス、未反応水素ガス、未反応一酸化炭素ガスは、排出ガス通路22を介して水分離器23に導入される。この水分離器23において、水分すなわち水およびメタノールと、ガス分すなわち二酸化炭素ガス、未反応水素ガス、未反応一酸化炭素ガスとに分離される。この分離された水分が、回収水通路24を介して改質原料液貯溜槽16に導入される。そこで、計測手段28に計測された混合比率に応じて、コントローラー14が自動弁29の開度を調節し、改質原料液貯溜槽16におけるメタノールと水との混合比率を常に所定の値に調整する。このとき、改質原料液貯溜槽16の内部例えば貯溜槽16の底部に攪拌用ファン（図示せず）を設け、メタノールを素早く水に溶解するようにして、計測手段28の精度を高めるよう構成することもできる。

【0017】上記説明したように、改質原料液貯溜槽16には、まず水が補給され、その後メタノールが補給されることにより、改質原料液貯溜槽16内における水とメタノールとの混合比率が設定される。ここで、水の比重は約1.0、メタノールの比重は約0.8であるので、混合液中の水の割合が大きくなると混合液の比重が大きくなり、メタノールの比重が大きくなると混合液の比重が小さくなる。そこで、ある温度に対する所定の比重が $\alpha_{t0}$ 、許容される範囲が $\delta$ 、計測手段27によって計測された混合液の比重が $\alpha_t$ とすると、図2に示した制御ルーチンのように、 $\alpha_t$ と $\alpha_{t0}$ との差が $\delta$ より大きいか否かが判断される（ステップ1）。その判断結果が

“ノー”の場合、自動弁29が閉じられてメタノールの供給が行われない（ステップ2）。判断結果が“イエス”的場合、自動弁29が開いてメタノールが供給される（ステップ3）。この制御動作が繰り返されることにより、改質原料液貯溜槽16におけるメタノールと水との混合比率が常にほぼ所定の値にされる。

【0018】この実施例によれば、始動に必要な改質原料液は、すでに改質原料液貯溜槽16においてメタノールと水とが所定の比率で混合された状態で貯溜されている。このメタノールと水とが混合された改質原料液、すなわちメタノールが溶解した水は、メタノールの凝固点が約-100°Cであるため、通常の気象環境の温度下で凍結する事がない。したがって、寒冷地においても改質原料液自体が凍結する事がないため、この改質原料液を利用しての上記燃料電池システムを寒冷地での始動が可能である。

【0019】さらに、前記システムにおいて生成ならびに循環される水を利用して、新たに改質原料液を調製するため、前記システムの連続運転が可能である。また水を単独で貯溜する必要が特になくなるため、重量や配設スペースの点で、特に車載上、有利に構成することができ、水の凍結を考慮する必要がなくなっている。具体的にいうと、改質原料液すなわち1 molのメタノールと約1 molの水とから、エネルギーを取り出す際、約3 molの水が生成される。これら約3 molの水から、約1 molの水を回収すれば、外部から水供給口33を介しての水を補給する必要もない。

【0020】また、従来のシステムでは、メタノールと水とをそれぞれポンプにより加圧しながら混合し、メタノール改質器1に導入するようになっていたため、ポンプの脈動により改質原料液の混合比率が不安定になることが多かったが、この第1実施例では、すでに所定の割合で混合されている改質原料液をメタノール改質器1に導入するようになっているため、混合液の混合比率は安定し、ひいては燃料電池の発電量を安定させることができ

きる。さらに、メタノール貯溜槽15から改質原料液貯溜槽16へのメタノールの導入は重力を利用しているため、従来のシステムに比べ、改質原料液をメタノール改質器1に導入するためのポンプが2基から1基に減少され、その配設やコストの面等で有利に構成される。

#### 【0021】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、燃料電池用メタノール改質器に供給される改質原料液が、改質原料液貯溜槽において、すでにメタノールと水とが所定の比率で調整された状態で貯溜されている。したがって、寒冷地においても、この改質原料液が凍結することがないので、燃料電池システムの始動をすることができる。また、燃料電池システムにおいて生成ならびに循環される水を利用するようになっているため、改質原料液を調製するために水を貯溜する必要が特になくなる。したがって、この燃料電池システムの小型・軽量化を図ることができる。さらに、改質原料液におけるメタノールと水との混合比率が安定するので、メタノール改質器から得られる水素ガス量が安定し、燃料電池における発電量が安定する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の原料液供給装置の一実施例を概略的に示した図である。

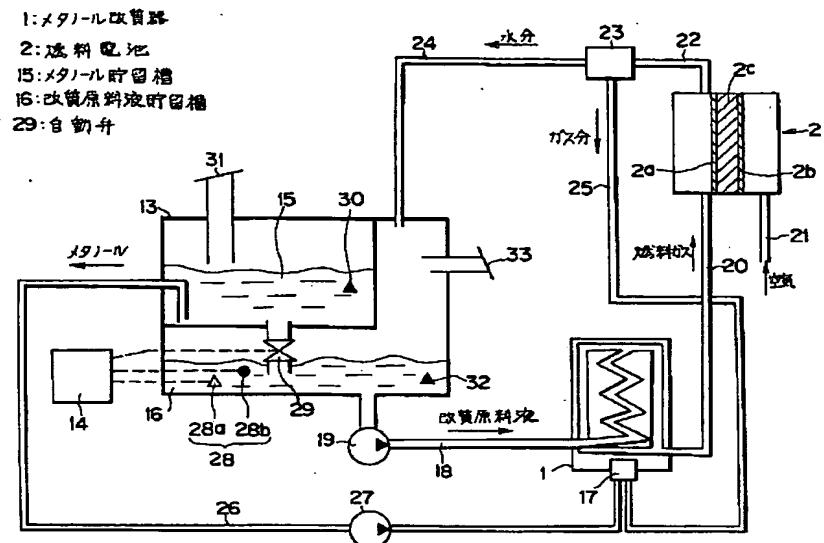
【図2】図1に示した実施例の制御ルーチンを示したフローチャートである。

【図3】従来の車載用燃料電池システムの一例を概略的に示す図である。

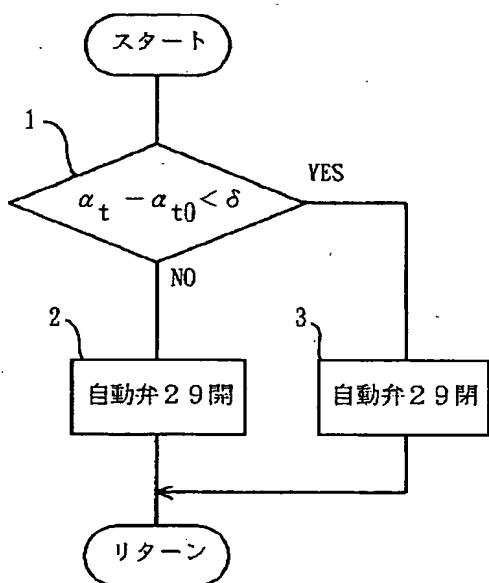
#### 【符号の説明】

- 1 メタノール改質器
- 2 燃料電池
- 13 機能タンク
- 15 メタノール貯溜槽
- 16 改質原料液貯溜槽
- 29 自動弁

〔圖 1〕



【图2】



$\alpha_+$  : 混合液の比重

$\alpha_{\pm 0}$ : 所定の比重

6 許容範圍

【図3】

